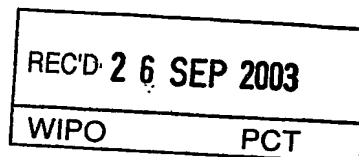


BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 34 507.4

Anmeldetag: 24. Juli 2002

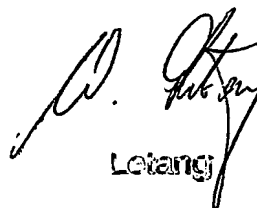
Anmelder/Inhaber: JPK Instruments AG, Berlin/DE

Bezeichnung: Verfahren zur örtlich hochaufgelösten massen-
spektroskopischen Charakterisierung von
Oberflächen mittels einer Rastersondentechnik

IPC: G 01 N, G 12 B

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 3. September 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag


Letang

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Patentdokument

Belegexemplar
Darf nicht geändert werden



Verfahren zur örtlich hochaufgelösten massenspektroskopischen Charakterisierung von Oberflächen mittels einer Rastersondentechnik

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur hochaufgelösten mikroskopischen
5 Beobachtung der Oberflächenstruktur und gleichzeitig der den beobachteten
Strukturelementen zugeordneten molekularen Zusammensetzung einer Probenoberfläche. Die
Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung bestehend aus einem speziell angepassten
Rasterkraftmikroskop und einem speziell angepasstem Massenspektrometer zur
Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

10 Ein Rasterkraftmikroskop (engl. SFM; scanning force microscope) tastet die
Oberflächenstruktur einer zu untersuchenden Probe mittels einer piezoelektrischen Mechanik
rasterförmig ab. Die Mechanik kann sowohl in der Probenebene (x/y-Richtung) als auch
senkrecht dazu (z-Richtung) bewegt werden. Als erstes wird die Probe über eine Bewegung in
15 z-Richtung in Kontakt mit einer Spitze gebracht. Die Spitze sitzt am freien Ende eines
einseitig eingespannten Federbalkens (engl. *cantilever*). Der Federbalken ist typischerweise
zwischen 10 μm und 500 μm lang, die Spitze ist im Idealfall atomar scharf. Federbalken und
Spitze sind in der Regel integriert und bestehen in den meisten kommerziellen Produkten
derzeit aus Silizium oder Siliziumnitrid. Die Verbiegung des Federbalkens aufgrund der
20 zwischen Probe und Spitze herrschenden Kraft wird üblicherweise mittels des optischen
Zeigerprinzips gemessen und auf einen gewünschten (Soll-)Wert eingestellt.

Im sogenannten *contact-mode* wird ein Abbild der Probenoberfläche folgendermaßen
gewonnen: Während ein Ausschnitt der Probenoberfläche abgerastert wird, wird jede weitere
Verbiegung des Federbalkens aufgrund der Probentopologie mittels Rückkoppelung auf den
25 Sollwert zurückgeführt. Die Stellung der Rastereinheit in z-Richtung als Funktion jedes Ortes
in x/y spiegelt die Probentopologie wieder und wird aufgezeichnet.

Im sogenannten *intermittent-contact-mode* wird der Federbalken vor einer Annäherung an die
Probe nahe seiner mechanischen Resonanzfrequenz zur Schwingung angeregt. Nach
Annäherung an die Probe berührt dann die Spitze die Probe in jedem Schwingzyklus einmal
30 kurzzeitig. Dies führt zu einer Dämpfung der Schwingung und damit zu einer geringeren
Schwingamplitude. Diese wird gemessen und als Maß für die Stärke der Wechselwirkung
zwischen Probe und Spitze auf einen bestimmten Wert eingestellt. Nun wird wie oben
beschrieben die Probenoberfläche abgebildet.

Die time-of-flight (TOF)-Massenspektroskopie dient der Untersuchung der molekulären Zusammensetzung eines Analyten aufgrund der Molekularmassen der Komponenten. Die Elemente einer zu untersuchenden Probe werden in einem Vakuumsystem auf unterschiedliche Weise aus der festen Phase in die Gasphase überführt. U.a. wird eine Probenregion hierfür mit einem Laserpuls beschossen. Dabei entstehen geladene Moleküle oder Molekülfragmente, die in einem luftleeren Flugrohr mittels Elektroden beschleunigt werden und nach etwa 60 bis 100 cm Flugweg auf einen Detektor treffen. Aus der Flugzeit wird das Molekulargewicht berechnet: je schwerer das Molekül, desto länger die Flugzeit. Diese Methode ist äußerst empfindlich und genau; es werden nur subpicomolare Mengen benötigt. Grundsätzlich ist in einer TOF-Anordnung die Detektion einzelner Ionen technisch möglich. Der Fehler liegt bei ± 0.05 Da pro 1000 Da.

Die Rasterkraftmikroskopie hat primär zum Ziel, über die Abbildung der Struktur eine Aussage über den Zustand einer Probenoberfläche zu ermöglichen. Unter idealen Voraussetzungen kann die atomare Struktur einer Probenoberfläche aufgelöst werden. Dies gilt für Oberflächen kristalliner Strukturen und im eingeschränkten Maße für hochgeordnete organische und anorganische Adsorbate an Oberflächen. In diesen Fällen kann direkt eine Aussage über den Zustand der Probenoberfläche getroffen werden. Abhängig von der Probe wird diese Auflösung aber meist nicht erreicht und die Topographie genügt als Information nicht, um eine Aussage über den Zustand einer Probenoberfläche zu treffen. In diesen Fällen ist eine Identifikation der örtlichen chemischen Natur oder der örtlichen molekularen Zusammensetzung einer Probenoberfläche mit anderen Mitteln als die der mikroskopischen Strukturaufklärung vonnöten. Diese Aussage trifft übrigens nicht nur auf die Rasterkraftmikroskopie zu, sondern auch auf jedes andere mikroskopische Verfahren (Elektronenmikroskopie, Lichtmikroskopie, etc.). Es kommen deshalb Methoden zum Einsatz, die eine mikroskopische Abbildung mit einer im weiten oder engen Sinne chemischen Analyse kombinieren. Im folgenden seien die zwei Verfahren beschrieben, die in Beziehung zum erfindungsgemäßen Verfahren stehen. Sie beruhen auf einer lokalen Ablation der Oberfläche und anschließender Massenspektroskopie.

In der *Laser Desorption Mass Spectrometry (LAMMA)* wird ein Laserpuls auf eine über konventionelle Lichtmikroskopie gewählte Stelle einer Probe fokussiert. Dies führt zu einer lokalen Ablation der Probe und der Erzeugung von Molekülionen aus dem lokal abgetragenen Material. Die Ionen werden im elektrischen Feld beschleunigt und mittels eines Flugzeit-Massenspektrometers aufgrund ihrer molekularen Masse identifiziert. Zu erwähnen ist

insbesondere eine neue Anordnung des LAMMA (LAMMA 2000; Spengler, B. and Hubert, M. (2002)), in der das beschriebene Prinzip konsequent zur kombinierten Abbildung der Struktur mittels der konfokalen Lichtmikroskopie und lokalen molekularen

Zusammensetzung mittels der Massenspektrometrie von Proben optimiert worden ist. In dieser Anordnung ist sowohl die optische Auflösung als auch die minimale Probenregion, aus der Ionen gewonnen und detektiert werden können, beugungslimitiert. In der Praxis wurde eine optische und analytische Auflösung von 0.5 μm erzielt (d.h. die minimale analysierte Probenregion besaß einen Durchmesser von 0.5 μm).

Die *Flugzeit-Sekundärionen-Massenspektrometrie (TOF-SIMS)* ist eine analytische Methode zur örtlich aufgelösten chemischen Charakterisierung von Materialoberflächen anorganischer, organischer und biologischer Natur. Das Verfahren beruht auf der zeitaufgelösten Erfassung von Sekundärionen, welche durch den Beschuss der Oberfläche mit hochenergetischen Primärionen (Cs^+ ; Ga^+) erzeugt werden. Dabei wird der Primärionenstrahl stark fokussiert und über die Probe gerastert. Die hierbei ausgelösten Sekundärionen werden in das Flugrohr eines TOF-Massenspektrometers beschleunigt. Da die effektive Nachweistiefe nur etwa 1 nm beträgt, setzt sich das gemessene Massenspektrum nur aus den chemischen Komponenten der obersten Molekularschichten zusammen. Die laterale Auflösung der Ionenbilder beträgt ca 1 μm .

Die obenstehenden Verfahren zur örtlich aufgelösten chemischen Charakterisierung einer Probenoberfläche bewegen sich bezüglich der minimalen analysierten Probenregion im Auflösungsbereich der konventionellen Lichtmikroskopie. Dies ist für viele Fragestellungen in der Medizin, Technik und Naturwissenschaft ungenügend. Z.B. sind Zellmembranen in komplexer Weise lateral organisiert sind. Dabei stellen sog. Lipid-Rafts die funktionellen Einheiten einer Vielzahl membrangebundener Prozesse dar. Ihr Durchmesser liegt bei ca. 60 nm. Die Klärung ihrer individuellen Zusammensetzung wäre für ein vollständiges Verständnis der erwähnten membrangebundenen Prozessen von entscheidender Bedeutung. Die Kombination einer Strukturabbildung im Nanometerbereich mit der Massenspektroskopie mit entsprechender Ortsauflösung verspricht eine Klärung der genannten und einer Vielzahl weiterer Fragestellungen. Hiefür kommt in erster Linie eine Kombination einer Rastersondentechnik (z.B. SFM) mit der Massenspektroskopie in Frage. In der Tat ist bis heute die Möglichkeit der Kombination der Massenspektroskopie mit der hochauflösenden Rasterkraftmikroskopie von verschiedener Seite auf unterschiedliche Weise versucht worden.

Entweder wurde durch seitliches Einstrahlen von gepulstem Laserlicht in den Spalt zwischen Probe und SFM-Spitze Probenmaterial gezielt abgetragen oder gepulstes Laserlicht wurde in einem sog. Apertur-SNOM (scanning near-field optical microscope) durch eine konisch zugespitzte Glasfaser auf die Probe in Form eines Pulses eingestrahlt. Beide Strategien nützen das Prinzip der Nahfeldoptik; d.h. die Spitze dient zur Erzeugung eines Beleuchtungsflecks, der den geringstmöglichen Durchmesser eines mit konventioneller Optik erzeugten Beleuchtungsflecks deutlich unterschreitet. In der Tat konnten so Löcher mit wenigen Nanometer Durchmesser reproduzierbar erzeugt werden. In beiden Fällen wurden entstehende Ionen seitlich aus der Spitzenregion abgesaugt. Allerdings konnte eine eindeutige Zuordnung von Ionen zu einer definierten Region im Nahfeld der Spitze bis heute nicht in überzeugender Weise erreicht werden. Dieser Mangel ergibt sich aus einer ineffizienten Absaugung der Ionen aus dem Nahfeld der Spitze und Probe. Eigene experimentelle Untersuchungen und Modelrechnungen mittels SIMION (Zitat) bestätigen den unbefriedigenden Befund: die Transmission entstehender Ionen in das Flugrohr eines Massenspektrometers ist gering und in unkalkulierbarer Weise von den geometrischen Verhältnissen am unmittelbaren Entstehungsort der Ionen abhängig.

Zusammengefasst war bis heute eine universelle chemische Analytik von Oberflächen mit einer Ortsauflösung im Nanometerbereich nicht verfügbar.

Die Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein verbessertes Verfahren und eine verbesserte Vorrichtung anzugeben, bei dem Ionen im Nahfeld einer durch das Rasterkraftmikroskop wählbaren Spitzen-Probenregion in einem sehr kleinen Volumen erzeugt und durch eine spezielle Wahl der Anordnung auch mit hoher Transmission der Massenspektrometrie zugeführt werden.

Insbesondere erlaubt das Verfahren

- eine unzweideutige Zuordnung aller beobachteten Ionen zu einer definierten Probenregion;
- eine Zuordnung der beobachteten Ionen zur Probentopologie;
- eine örtliche Auflösung, sowohl der Topologie als auch der örtlichen molekularen Zusammensetzung unterhalb der Auflösungsgrenze konventioneller optischer Systeme.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren gelöst, bei dem ein Rasterkraftmikroskop mit einem Federbalken mit integrierter Hohlspitze betrieben wird. Die Hohlspitze ist auf der Probenseite über eine kleine Apertur offen. Die Apertur besitzt vorzugsweise einen Durchmesser deutlich unterhalb der Wellenlänge des verwandten Lichts.

- 5 Damit wird ein Beleuchtungsfleck nach dem Prinzip der Nahfeld-Optik auf der Probe erzeugt, der im Durchmesser deutlich unterhalb des beugungslimitierten Beleuchtungsflecks einer konventionellen Optik liegt. Die Höhlung der Spitze weitet sich zunehmend zur Rückseite und besitzt dort ihre größte Öffnung.

- 10 Die Rasterkraftmikroskopie wird vorzugsweise konventionell, wie oben beschrieben, im *intermittent-contact-mode* oder im *contact-mode* betrieben. Die Mikroskopie findet vorzugsweise im Hochvakuum statt. Alternativ zur Rasterkraftmikroskopie ist auch eine Anpassung anderer Rastersondentechniken zum Einsatz in dem beschriebenen Verfahren denkbar.

- 15 Die örtlich aufgelöste Massenspektroskopie findet parallel oder im Anschluss zur SFM-Abbildung statt. Dabei befindet sich die Spitze im Kontakt oder im unmittelbaren Nahfeld zur Probe. Zur Massenspektroskopie wird von der Rückseite ein Laserpuls axial in die Hohlspitze eingekoppelt. An jeder gewünschten Stelle der Probe wird über einen kurzen Laserpuls Material von der Probe abgetragen und der Massenspektroskopie zugeführt. Hierfür schließt sich axial zur Spitze an deren Rückseitigen Öffnung ein Flugrohr an. Dieses liegt auf einem
20 geeigneten elektrischen Potential relativ zur Spitze und zur Probe und dient zur elektrischen Absaugung der nach einem Laserpuls entstandenen molekularen Ionen. Anschließend fliegen die Ionen vorzugsweise in ein Flugzeit-Massenspektrometer.

- 25 Weitere Vorteile und zweckmäßige Fortbildungen der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen unter Bezugnahme auf eine Zeichnung. Hierbei zeigen:

Figur 1 prinzipieller Aufbau des erfindungsgemäßen Verfahrens, Querschnitt durch die Rastereinheit, Probe, *cantilever* mit Hohlspitze, Flugrohr und Objektiv; Variante 1

30

Figur 2 prinzipieller Aufbau des erfindungsgemäßen Verfahrens, Querschnitt durch die Rastereinheit, Probe, *cantilever* mit Hohlspitze, Flugrohr und Objektiv; Variante 2

Fig.1 und 2 zeigen zwei Varianten des grundsätzlichen Aufbaus des erfindungsgemäßen Verfahrens. In beiden Fällen ist die Rasterkraftmikroskopie kombiniert mit der Möglichkeit, an jeder Stelle x,y Oberflächenmaterial von der Probe abzutragen und ionisiertes Probenmaterial massenspektroskopisch zu analysieren. Hierfür wird ein Cantilever 1 mit einer Spitze 2 mit durchgängiger, axialer, konischer Höhlung verwandt. Am Apex 3 der Spitze öffnet sich die Höhlung mit einer definierten Apertur.

Die Apertur dient als Austrittsöffnung eines fokussierten Laserpulses 10 auf die Probe 30 und als Eintrittsöffnung für molekulare Ionen 20, die nach einem Laserpuls im Bereich der beleuchteten Probenregion entstanden sind.

- 10 Die Beleuchtung der Probe ist in der Regel koaxial zur Längsachse der Spitze und findet durch deren Höhlung statt. Die Extraktion der Ionen findet vorzugsweise ebenfalls koaxial zur Spitze und durch die Höhlung statt. Zur Extraktion ist das Flugrohr 21 relativ zur Probe auf ein elektrisches Potential gelegt. Ein elektrisches Feld bildet sich weitgehend axialsymmetrisch zur Flugrohr-Spitzen-Achse aus. Das Feld penetriert die Höhlung der Spitze
- 15 und führt zur Extraktion der Ionen. Ist das Flugrohr auf einem relativ negativen Potential, werden Ionen mit positiver Summenladung extrahiert und umgekehrt. Die hohe Axialsymmetrie der Anordnung und damit des Feldes führt zu einer weitgehend axialen Extraktion und einem axialen Flug der Ionen. Eine zusätzliche Ionenoptik im Flugrohr (nicht eingezeichnet) dient zur Rückführung von nicht exakt axial fliegenden Ionen.
- 20 Die Fläche, aus der der Materialabtrag stattfindet ist durch die Größe der Apertur der Hohlspitze gegeben. Der Apertur-Durchmesser liegt typischerweise deutlich unterhalb der Wellenlänge des verwandten Lichts.

- Die Varianten 1 und 2 unterscheiden sich in der Einkoppelung des Laserlichts: In Variante 1 wird zur Fokussierung ein Objektiv 11 seitlich neben das Flugrohr gestellt. Die Lichtachse 12
- 25 verläuft zuerst senkrecht zur Achse des Flugrohrs 21. Das Licht tritt über ein Fenster in das Flugrohr ein, wird über einen Spiegel 13 in Achsrichtung gelenkt und in die Höhlung der Spitze fokussiert. Der Spiegel besitzt eine zentrale Bohrung 24 zum Durchtritt der Ionen. In Variante 2 sitzt das Objektiv koaxial zum Flugrohr. Das Flugrohr ist in eine zentrale Bohrung 24 des Objektivs eingelassen. Kollimiertes Laserlicht wird hinter dem Objektiv in
- 30 den Strahlengang eingespiegelt. Auch hier besitzt der Spiegel eine zentrale Bohrung zum Durchtritt der Ionen.

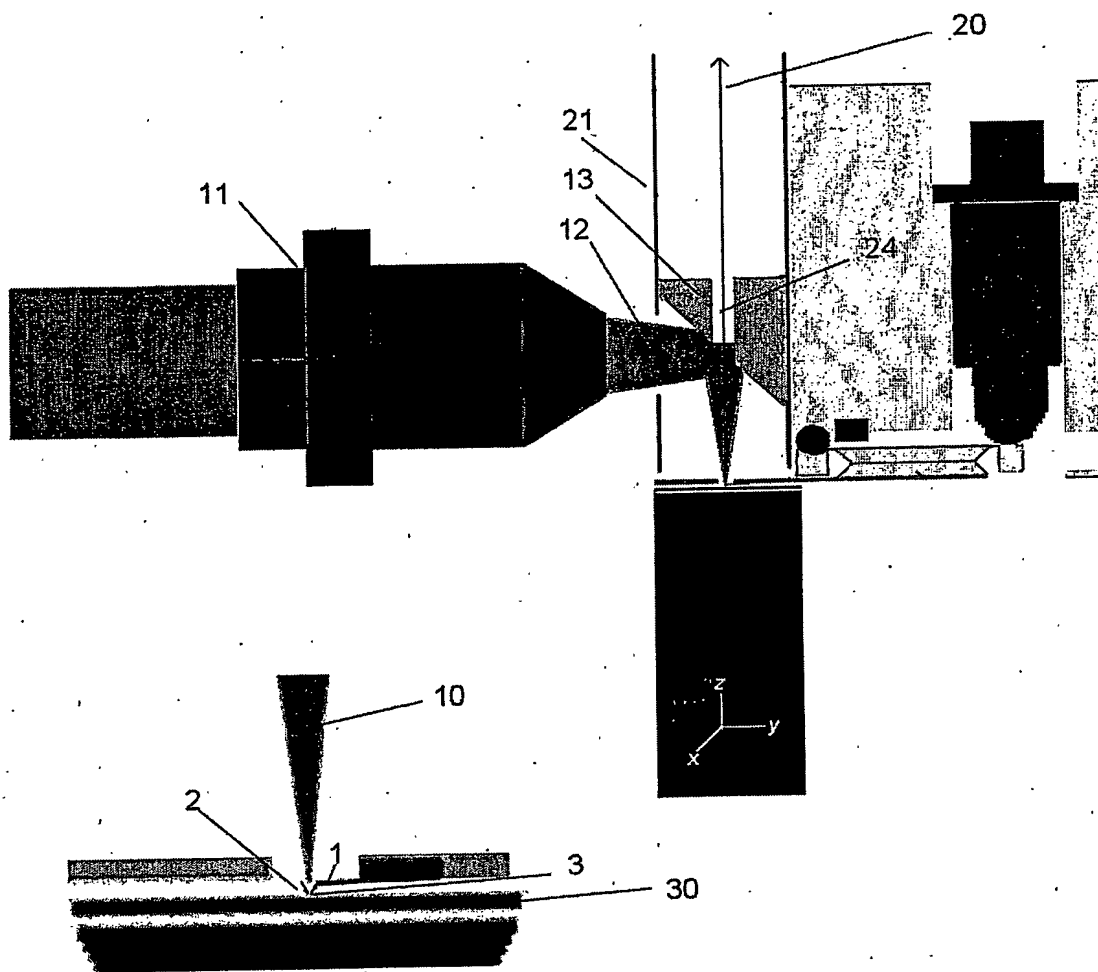


Fig.1

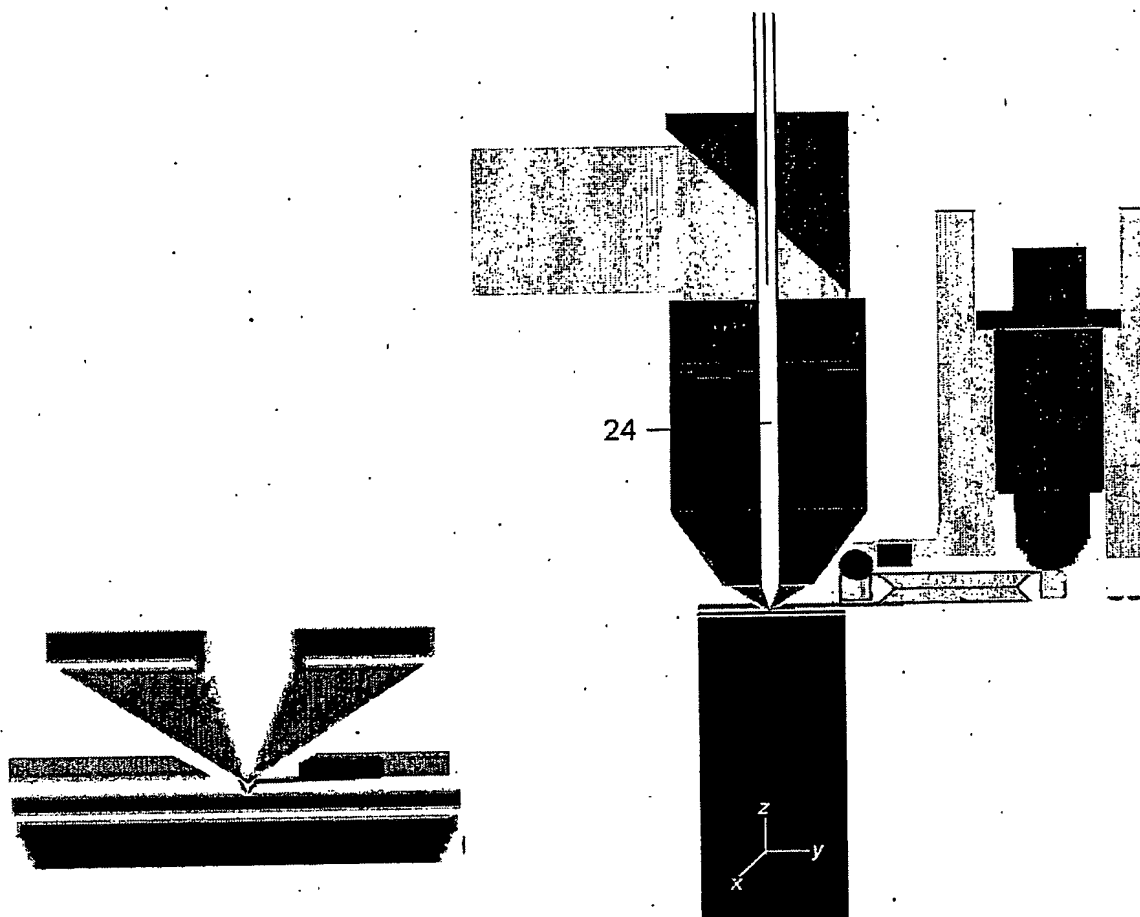


Fig.2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.